

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CN05/000132

International filing date: 31 January 2005 (31.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN
Number: 200410004572.3
Filing date: 23 February 2004 (23.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 05 April 2005 (05.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2004. 02. 23

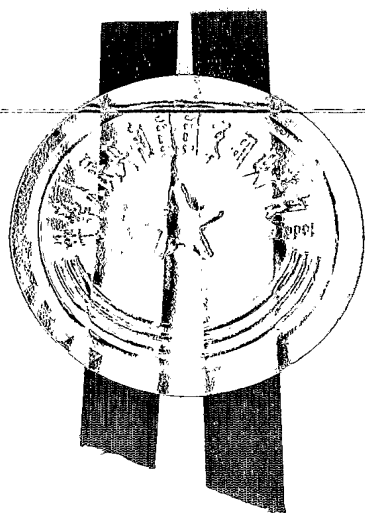
申 请 号： 2004100045723

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 高分子金属错体聚合物溶液及其应用

申 请 人： 张才腾 邹顺菁

发明人或设计人： 张才腾



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 荣 川

2005 年 2 月 18 日

2、根据权利要求1所述的高分子金属错体聚合物溶液，其特征在于该高分子金属错体聚合物溶液是由具有羟基或氨基的高分子聚合物、金属盐溶液按照常规方法混合均匀而成。

4、根据权利要求1所述的高分子金属错体聚合物溶液，其特征在于高分子金属错体聚合物溶液是R-COOH和/或无机酸溶解具有羟基的高分子聚合物，然后添加金属盐溶液和氨或胺类物质，并按照常规方法混合均匀而成。

6、根据权利要求2或3或4所述的高分子金属错体聚合物溶液，其特征在于其中所述的金属盐溶液为铍、镁、钙、锶、钡、镭、镍、铬、铅、铜、铁、锌、钛、锰、钴、银、金、铂、钯、镉、锂、铷、铯、汞、锡、锗、铝、铈、铕、铈、镨、镱、钽、钼、钨、钇、镧系和锕系金属的盐溶液。

25 8、根据权利要求2或3或4所述的高分子金属错体聚合物溶液，其特征在于其中所述的R-COOH为乙酸、柠檬酸、维生素C、水杨酸、乙二酸、甲酸、丙酸、乳酸、苹果酸、琥珀酸、己二酸，其中所述的无机酸为盐酸、磷酸、硝酸。

甲壳素；

或要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解的聚乙烯醇;

或0.1~6%的羟丙基甲基纤维素和1~4%的甲壳素;

或0.1~6%的羟丙基甲基纤维素和1~4%人工合成的甲壳素;
 或要配合氨类(或胺类)物质的羟丙基甲基纤维素;
 或羟丙基甲基纤维素;
 或上述具有羟基或氨基的高分子聚合物的混合物。

5 10、根据权利要求1所述的高分子金属错体聚合物溶液,其特征在于高分子金属错体聚合物溶液中含有吸湿剂。

11、根据权利要求10所述的高分子金属错体聚合物溶液,其特征在于其中所述的吸湿剂为PVPK-30。

12、一种高分子金属错体聚合物溶液在氧化反应中的应用。

10 13、一种高分子金属错体聚合物溶液在裂解反应中的应用。

14、一种高分子金属错体聚合物溶液在缩合反应中的应用。

15、一种高分子金属错体聚合物溶液在氧化缩合反应中的应用。

16、一种高分子金属错体聚合物溶液在发酵用生化反应中的应用。

17、一种高分子金属错体聚合物溶液在细胞增殖用培养基中的应用。

15 18、一种高分子金属错体聚合物溶液在制造纳米材料中的应用。

19、一种高分子金属错体聚合物溶液在人工仿制甲壳素中的应用。

20、一种高分子金属错体聚合物溶液在金属酶生物催化剂中的应用。

21、一种高分子金属错体聚合物溶液在处理废溶剂液体和去除有害气体中的应用。

20 22、一种高分子金属错体聚合物溶液在制造液晶中的应用。

说 明 书

PI040080

高分子金属错体聚合物溶液及其应用

5

技术领域

本发明涉及一种聚合物溶液及其应用，特别是涉及一种关于多种缩合反应溶液、氧化缩合反应溶液和其它反应溶液的高分子金属错体聚合物溶液及其应用。该高分子金属错体聚合物溶液应用于生化反应、纳米制造及多种环保化工领域（如去除有机溶剂气体和其它毒气及在处理废溶剂液体等方面）。

10

背景技术

一般来说，缩合反应为化工制程重要单元反应，众所皆知，苯乙烯气体变成聚苯乙烯固体，单体气体变成固态聚合物，皆为缩合聚合反应的作用，但聚合反应有时也需起始反应（局部氧化反应）来搭配，才能反应成功。早期缩合反应的触媒构造甚是复杂，而且起始反应（局部氧化反应）和缩合反应是分开的，不像现在发明氧化缩合可以一起反应，对于安定性较高气体非氧化缩合不足以一起反应，有些还要高温高压反应才能达成，所投资的成本，财力物力浩大可想而知，但现今本发明却简单就可达成。再者，具有缩合反应和氧化缩合反应和其它反应性能处理有机溶剂气体和其它毒气的过滤网，也是少有的，早期只有吸附气体结构的过滤网，并没有直接可以处理溶剂气体的过滤网，早期的过滤网寿命非常短暂，但现今因甲壳素和其它特殊官能基物质的生理活性寿命却可以无限延长，并可以发展成为含金属离子人工合成仿制的甲壳素溶液，成为高效率、高密度、高活性、长寿命的生物载体。

20

25

更进一步可以发展成前所未有的生化发酵系统和酵素固定系统。以前菌的固定和保存要靠氮气来保存才会长久，而且培养和纯化并不容易，常常容易污染，过一段时间就需要更换载体。菌的浓度也无法达到高峰，力价强度也是有限，培养时常常要考虑营养来源的代谢问题，但这用羟丙基甲基纤维素仿制的甲壳素溶液或甲壳素或腐植酸在特定的结合下却可以不用考虑营养源代谢问题。代替以前老旧培养基，来做菌和酵素和核酸和细胞体强而有力的培养。

30

在纳米科技的年代，金属溶液干燥后一般只在 10^{-6} 米状态，要变成纳米（ 10^{-9} 米）等级，一般要经过sol-gel凝胶法转换为有机金属才能达成，化学制程也甚是艰巨复杂，但现今在新的发酵系统里面就可以达成纳米化。

35

废溶剂液的处理也是一样，因有这快速的缩合反应和氧化缩合反应，

前所未有的，不可行的废溶剂处理也便成可以处理了。

由此可见，上述现有的技术仍存在有诸多的缺陷，而亟待加以进一步改进。

为了解决现有的技术的缺陷，相关厂商莫不费尽心思来谋求解决之道，但长久以来一直未见适用的设计被发展完成，此显然是相关业者急欲解决的问题。

一般都知道，甲壳素是广泛存在于虾、蟹、昆虫外壳如菌类、藻类细胞壁中一种天然多糖聚物。在自然界中，甲壳素的生理活性具有机能特性，对人体无毒无刺激过敏反应，与人体具有很好的生物兼容性，无抗体反应，用在环保可吸附重金属及众多一价、两价或三价的金属离子，一般人最多只知与金属离子，要配合其他介质（如四氯化碳或硫酸钠）才能起反应，却不知与一价、两价或三价金属离子适当配比以后能发挥对特定化学物质发生氧化裂解和缩合聚合反应，还有生化纳米方面的应用。

有鉴于上述现有的技术存在的缺陷，本发明人基于从事此类产品设计制造多年丰富的实务经验及专业知识，积极加以研究创新，以期创设一种新型的高分子金属错体聚合物溶液及其应用，能够改进一般市面上现有常规的技术，使其更具有实用性。经过不断的研究、设计，并经反复试作样品及改进后，终于创设出确具实用价值的本发明。

20 发明内容

本发明的目的在于，克服现有的技术存在的缺陷，而提供一种新的高分子金属错体聚合物溶液，所要解决的主要技术问题是使其具有良好的氧化能力、缩合能力、氧化缩合能力、裂解能力。

本发明的另一目的在于，提供一种高分子金属错体聚合物溶液，所要解决的技术问题是使其广泛应用于环保领域，生化领域和制造纳米的技术领域。

~~本发明的再一目的在于，提供一种高分子金属错体聚合物溶液，所要解决的技术问题是使其更具有实用性，并能大大提高经济效益，从而在总体上具有增进的功效，且具有产业上的利用价值。~~

本发明的目的及解决其主要技术问题是采用以下的技术方案来实现的。依据本发明提出的一种高分子金属错体聚合物溶液，其包括一种或一种以上的高分子金属错体聚合物。

本发明的目的及解决其技术问题还可以采用以下的技术措施来进一步实现。

前述的高分子金属错体聚合物溶液，其中该高分子金属错体聚合物溶液是由具有羟基或氨基的高分子聚合物、金属盐溶液按照常规方法混合均

匀而成。

前述的高分子金属错体聚合物溶液，其中该高分子金属错体聚合物溶液是由 R-COOH 和/或无机酸溶解具有羟基或氨基的高分子聚合物，然后添加金属盐溶液，并按照常规方法混合均匀而成。

5 前述的高分子金属错体聚合物溶液，其中所述的该高分子金属错体聚合物溶液是 R-COOH 和/或无机酸溶解具有羟基的高分子聚合物，然后添加金属盐溶液和氨或胺类物质，并按照常规方法混合均匀而成。

10 前述的高分子金属错体聚合物溶液，其中所述的金属盐溶液为一种或一种以上的一价、二价或三价金属盐溶液，其质量百分比占高分子金属错体聚合物溶液质量的 0.01~10%。

前述的高分子金属错体聚合物溶液，其中所述的金属盐溶液为铍、镁、钙、锶、钡、镭、镍、铬、铅、铜、铁、锌、钛、锰、钴、银、金、铂、钨、钼、锂、铷、铯、汞、锡、锑、铝、铈、镨、铈、镓、钽、钨、钇、镱、镱系和铜系金属的盐溶液。

15 前述的高分子金属错体聚合物溶液，其中所述的 R-COOH 和/或无机酸占高分子金属错体聚合物溶液质量的 1~10%，其中的 R 为烃基。

前述的高分子金属错体聚合物溶液，其中所述的 R-COOH 为乙酸、柠檬酸、维生素 C、水杨酸、乙二酸、甲酸、丙酸、乳酸、苹果酸、琥珀酸、己二酸，其中所述的无机酸为盐酸、磷酸、硝酸。

20 前述的高分子金属错体聚合物溶液，其中所述的具有羟基或氨基的高分子聚合物的质量百分比占高分子金属错体聚合物溶液质量的 0.1~10%，该具有羟基或氨基的高分子聚合物为：甲壳素；或人工合成的甲壳素；或要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解的聚乙烯醇；或要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解的腐植酸；或 0.1~6% 的羟丙基甲基纤维素和 1~4% 的甲壳素；或 0.1~6% 的羟丙基甲基纤维素和 1~4% 人工合成的甲壳素；或要配合氨类(或胺类)物质的羟丙基甲基纤维素；或羟丙基甲基纤维素；或上述具有羟基或氨基的高分子聚合物的混合物。

前述的高分子金属错体聚合物溶液，其中该高分子金属错体聚合物溶液中含有吸湿剂。

30 前述的高分子金属错体聚合物溶液，其中所述的吸湿剂为 PVPK-30。

35 本发明的目的及解决其主要技术问题还采用以下技术方案来实现。依据本发明提出的一种高分子金属错体聚合物溶液可以应用于氧化反应、裂解反应、缩合反应、氧化缩合反应、发酵用生化反应、细胞增殖用的培养基、制造纳米材料、人工仿制甲壳素、金属酶生物催化剂，以及在处理废溶剂液体、去除有害气体中和制造液晶中的应用。

本发明与现有技术相比具有明显的优点和有益效果。由以上技术方案

可知，为了达到前述发明目的，本发明的主要技术内容如下：

本发明提出的一种高分子金属错体聚合物溶液，是将甲壳素、或人工合成的甲壳素、或聚乙烯醇溶液要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解、或腐植酸溶液要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解、或其它高分子(化学物-0H) n 的官能基溶液要配合氨类(或胺类)物质、或其它高分子(化学物-0H) n 的官能基溶液本身已有-NH₂氨基、或甲壳素1~4%混合0.1~6%的羟丙基甲基纤维素、或人工合成的甲壳素1~4%混合0.1~6%的羟丙基甲基纤维素、或羟丙基甲基纤维素要配合氨类(或胺类)物质、或独立的羟丙基甲基纤维素(当为裂解反应液时不须配合有氨基或氨类或胺类物质)、或上述多数混合的具有羟基或氨基的高分子聚合物与酸(包含具有-COOH羧基之酸等有机与无机酸)和水相互溶解，然后加入酸化或氯化或氢氧化或无机高分子一价、两价或三价金属离子，以两价金属离子为主，其他离子可辅以加热来达成，或采用下述方法实现，如加热混合均匀；或对离子半径小的金属离子必须混合其他金属离子加入；或先用少量铁离子半发酵后，再加入难结合的金属离子，使其继续发酵成形，烧后得纳米铁和欲得金属，然后用磁铁可以把铁和欲得金属分开纯化；或调整PH值使错体结合，结构趋于稳定等方法。(可混合两种两价金属离子以上)，再加入上述的氨类(或胺类)物质，一般以氨水为主，如果氨水不可以，则可以由乙二胺或其它胺类来补助，已有氨基(如甲壳素或与甲壳素相混者)的不用加，均匀混合成缩合反应溶液或氧化缩合反应溶液(局部或单独添加酸化或氯化或氢氧或无机高分子两价金属铁离子对气体具有氧化反应能力)，经搅拌产生充分的结合，使其达到稳定。

然后采一般已披覆活性碳或陶瓷结构化学纤维当触媒载体，将制成的缩合反应溶液或氧化缩合反应液或其它反应液再加入含量为0.1~3%的PVPK-30，或其它吸湿剂，或不用任何吸湿剂；当具有羟基或氨基的高分子聚合物为甲壳素1~4%与0.1~6%的羟丙基甲基纤维素的混合物，或人工合成的甲壳素1~4%与0.1~6%的羟丙基甲基纤维素的混合物，或羟丙基甲基纤维素要配合少量氨类(或胺类)物质，或独立的羟丙基甲基纤维素(此时不用任何吸湿剂)，搅拌混合均匀，使其具有潮解性，然后将此液披覆浸透在活性碳或陶瓷结构化学纤维网上，再将此已浸透的纤维网予以烘干除去水份。在相对湿度99%以上或干式状态成一干式网状触媒滤网，对挥发性有机溶剂或石油系气体具有缩合反应和氧化缩合反应和其它反应能力以去除有机溶剂和其它毒气和与有机溶剂相类似的分子量或结构的气体。此缩合反应液或氧化缩合反应液可以高速搅拌运转缩合反应大量有机溶剂和废溶剂，使有机溶剂缩合成胶泥固态物，发展成为废溶剂处理机。

另外，本发明所指的甲壳素，也包括甲壳素(又称壳聚糖、甲壳胺)

和人工合成的甲壳素，乃市售从虾、蟹壳中提取制备和人工合成所得的产品。原料甲壳素的主要质量指标，如色泽含水份、灰份、粘度、溶解性能等，对缩合反应液或氧化缩合反应液的配制、反应溶液灵敏度的品质有密切的关联，因此，本发明对原料甲壳素质量指标的要求是含水率 $<20\%$ ，灰份 $<10\%$ ，比浓对数粘度在 $0.5\sim5.5$ ，并要求它溶解性良好；该法配制的缩合或氧化反应液中甲壳素浓度一般为 $0.1\sim10\%$ ，优选的浓度范围为 $1\sim6\%$ 。

一种具有甲壳素同样的化学状态和功能的化学组合物，其中包含羟丙基甲基纤维素(HPMC)和氨基的组合物，是借着金属离子当介质，有金属离子的触媒牵引，使羟丙基甲基纤维素能和 NH_3 混合，当羟丙基甲基纤维素的R-OH官能基，氢被金属脱氢、脱水以至 NH_2 可以和羟丙基甲基纤维素架桥半结合成R-NH₂，此时就和甲壳素的化学溶液和化学状态和化学分子结构雷同一样，此溶液为高分子错体，此时就成为一含有金属离子的人工仿制甲壳素溶液，然后在加菌或酵素或核酸或部份可行细胞体发展成长寿命高浓度菌或酵素或核酸或细胞体载体。而人工仿制的甲壳素溶液，在甲壳素能应用的地方，仿制甲壳素都可以应用。进而发酵使金属达到纳米化，藉气相或液相或燃烧或碳化等方式，得纳米金属粒子或纳米金属氧化物或纳米复合金属氧化物

经由上述可知，本发明提出的一种高分子错体结构聚合物，其中的甲壳素浸酸溶液的浓度为 $0.1\sim10\%$ ，其是用水、醋酸或其它酸，甲壳素或其它(化学物质-OH)_n的高分子，酸化或氯化一价、两价或三价金属离子按97:1:1和88:4:4的区间做比例配制，依序搅伴添加而成，再加入氨(或胺类物质)，已有氨基者不用加，进一步可用于生化和制造纳米材料运用。采用一般已披覆活性碳或陶瓷结构化学纤维网当触媒载体，将制成的缩合反应液或氧化缩合反应溶液或其它反应液再加入含量为 $0.1\sim3\%$ 的PVP K-30，或其它吸湿剂或不用任何吸湿剂搅拌混合均匀，使其具有潮解性，然后将此液披覆浸透在活性碳或陶瓷结构化学纤维网上，再将此已浸透的纤维网予以烘干除去水份成一千式网状触媒滤网，在干式状态或相对湿度99%以上，对挥发性有机溶剂或石油气体具有缩合反应和氧化缩合反应或其它反应能以去除有机溶剂和与有机溶剂相类似分子量或结构和其它毒气的气体。此缩合反应液并可以高速搅拌运转缩合反应大量有机溶剂和废溶剂液，使有机溶剂缩合成胶泥固态物，发展成为废溶剂处理机。

借由上述技术方案，本发明与传统技术相比，具有下述一些优点：

1、本发明对溶剂气体或液体反应速度快，不须高温高压，也不须耗费大量财力物力，经济实用。

2、本发明安全性高，不须动火，无工业安全的忧虑。

3、本发明保存期长，不易损坏，使用寿命也非常的长久，没有饱和的

忧虑，因是触媒介质反应。

4、本发明解决了环保有机溶剂和毒气重污染的问题和发酵的困难问题，并解决了化工制程缩合反应瓶紧的问题。

5、本发明创造了含金属离子人工仿制的甲壳素溶液，增加了甲壳素的来源及多元应用性。

6、本发明创造了细胞增殖新培养基。

7、本发明创造了纳米材料制造的新技术。

8、本发明是一种很好的金属酶生物催化剂。

综上所述，本发明特殊结构的高分子金属错体聚合物溶液及其应用，具有上述诸多的优点及实用价值，并在同类产品中未见有类似的产品和应用公开发表或使用而确属创新，其不论在产品组成、制造方法或功能上皆有较大的改进，在技术上有较大的进步，并产生了好用及实用的效果，且较现有技术具有增进的多项功效，从而更加适于实用，而具有产业的广泛利用价值，诚为一新颖、进步、实用的新设计。

上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，并可依照说明书的内容予以实施，以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

本发明的具体组成、应用由以下实施例详细给出。

附图说明

图 1 是本发明中应用的 $R-M-NH_2$ 的结构示意图。

图 2 是本发明中应用的 $R-NH_2-M$ 的结构示意图。

图 3 是本发明高分子金属错体、含氨基的高分子金属错体、含氨基的高分子金属酶错体的形成过程。

M: 金属离子

具体实施方式

以下结合本发明的较佳实施例，对依据本发明提出的高分子金属错体聚合物溶液及其应用的特征及其功效，详细说明如后。

请参阅图 1 所示，是本发明中应用的 $R-M-NH_2$ 的结构示意图。即把羟丙基甲基纤维素（HPMC）的羟基用金属脱水，插入氨基后为 $R-M-NH_2$ 。

请参阅图 2 所示，是本发明中应用的 $R-NH_2-M$ 的结构示意图。即甲壳素和金属溶液直接反应得到。

请参阅图 3 所示，是本发明高分子金属错体、含氨基的高分子金属错体、含氨基的高分子金属酶错体的形成过程。即首先将高分子聚合物与金属离子进行反应，得到高分子金属错体，该高分子金属错体进一步与氨基

进行反应得到含氨基的高分子金属错体，该含氨基的高分子金属错体进一步与蛋白酶发酵，从而得到含氨基的高分子金属酶错体。

本发明提出的高分子错体结构的聚合物形成的溶液的制备包括如下一些步骤：

- 5 1、用含1~10%醋酸或其它酸（包含具有-COOH羧基之酸等有机与无机酸）为溶剂，在高温或室温或低于室温的温度下搅拌溶解一定的时间后；
- 2、配制成含0.1~10% 甲壳素，或人工合成的甲壳素，或聚乙烯醇溶液要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解，或腐植酸溶液要配合氨类(或胺类)物质不需酸溶解，或其它高分子(化学物-OH)_n的官能基溶液要配合氨类(或胺类)物质，或其它高分子(化学物-OH)_n的官能基溶液本身已有-NH₂氨基，或
10 甲壳素1~4%与0.1~6%的羟丙基甲基纤维素的混合物，或人工合成的甲壳素1~4%与0.1~6%的羟丙基甲基纤维素的混合物，或羟丙基甲基纤维素要配合氨类(或胺类)物质，或独立的羟丙基甲基纤维素(当为裂解反应液时不须配合有氨基或氨类或胺类物质)，或上述多数混合的浆液；
- 15 3、然后再加入1~4% 酸化或氯化或氢氧化或无机高分子一价、两价或三价金属离子(可混合两种两价金属离子以上)，以两价金属为主，其他离子可以辅以下述方法来达成，如加热混合均匀；或对离子半径小的金属离子必须混合其他金属离子加入；或先用少量铁离子半发酵后，再加入难结合的金属离子，使其继续发酵成形，烧后得纳米铁和欲得金属，然后用磁
20 铁可以把铁和欲得金属分开纯化；或调整 PH 值使错体结合，结构趋于稳定等方法；
- 4、再加入上述的氨类(或胺类)物质，一般以氨水为主，如果氨水不可以，则可以由乙二胺或其它胺类来补助，已有氨基(如甲壳素或与甲壳素相混者)者不用加，混合均匀成一缩合反应溶液或氧化缩合反应溶液(局部或
25 单独添加前述金属离子1~3% 之0.1~80%酸化、或氯化或氢氧化或无机高分子两价铁离子对气体具有氧化反应能力，锰离子也可，是为氧化缩合反应液，溶液中添加越多氧化能力越强，最后变为氧化反应液。一般较理想上限为 50%，因甲壳素带正电为已有氨基者为较好，铁离子在螯合氧化进行中，能诱发反向推拉生负电子于反应气体上而产生氧化反应)。此时有铁离子
30 状态当主体为甲壳素或腐植酸，所做成的滤网不须吸湿剂，干式灵敏度高，就可以使用；
- 5、再将此缩合反应溶液或氧化缩合反应溶液或氧化反应溶液或裂解反应溶液和含量0.1~3% PVP K-30或其它吸湿剂相互均匀溶解或不用任何吸湿剂(当主体为甲壳素1~4%与0.1~6%的羟丙基甲基纤维素混合，或人工合
35 成的甲壳素1~4%与0.1~6%的羟丙基甲基纤维素混合，或羟丙基甲基纤维素要配合少量氨类(或胺类)物质，或独立的羟丙基甲基纤维素时不用任何

吸湿剂),然后将此液充分渗入浸透已披覆活性碳或陶瓷结构化学纤维网当中,使纤维网和反应液充分结合然后烘干,借PVP K-30的黏性加强固着力,并借PVP K-30的吸湿潮解性使过滤网容易吸湿,当过滤网在风吹干化反应溶剂气体当中,因缩合反应液在液相(含水)反应中有非常高的灵敏度,在无水干式状态反应的灵敏度就非常差,但主体为甲壳素1~4%与0.1~6%的羟丙基甲基纤维素混合,或人工合成的甲壳素1~4%与0.1~6%的羟丙基甲基纤维素,或羟丙基甲基纤维素要配合少量氨类(或胺类)物质,或独立的羟丙基甲基纤维素时不会非常差,因甲壳素带正电,混合羟丙基甲基纤维素在金属离子牵引下,会倾向吸收甲壳素的氨基导致电子游离,故灵敏度增高,不需要水气,上述的主体为甲壳素、或人工合成的甲壳素、或聚乙烯醇溶液要混合氨类(或胺类)物质、或腐植酸溶液要混合氨类(或胺类)物质、或其它高分子(化学物-OH) n 的官能基溶液要混合氨类(或胺类)物质、或其它高分子(化学物-OH) n 的官能基溶液本身已有-NH₂氨基者则需要水气、或视情况而定,当-OH官能基与金属离子产生脱氢以致脱水反应配合-NH₂官能基架桥发生的高分子金属错体对有机溶剂气体、或其它毒气或液体有氧化裂解和缩合聚合反应,所以下一步必须要借重PVP K-30的潮解性和高湿度(含水)、或干式状态的空气来运作,如此去除有机溶剂气体的过滤网反应就非常顺畅,可以持续数月甚至一年多之久而不会很快饱合。

上述PVA或其它高分子(化学物-OH) n 的官能基溶液,或其它高分子(化学物-OH) n 的官能基溶液本身已有-NH₂氨基,或甲壳素,或腐植酸,或羟丙基甲基纤维素都具有下列发酵(最前面三者不一定或半发酵,假如其(R-OH) n 为近似糖类结构,溶液在由羧基下,又金属错体结构中,有氨基的配位,分子链中含有不对称碳原子,具有特殊的螺旋现象,保证可以发酵)和类似下列错体原理的特质,包含羟丙基甲基纤维素(HPMC)配合金属离子和氨基的组合物,有较高效率长久持续安定的发酵特性,当金属离子为介质来牵引,使羟丙基甲基纤维素能和NH₃混合,当羟丙基甲基纤维素的R-OH官能基,氢被金属离子脱氢、脱水(当金属离子反应量少时,错体结构不紧密,使金属离子游离大增,活性增高,触媒灵敏度相对提升,倾向氧化缩合特性;当金属离子反应量相当时,错体结构紧密,为准缩合反应;当金属离子反应量过多时,则有沉淀现象,呈现众多金属离子半架桥一个-R主体,R为本身已有氨基,较能使游离电子大增,为氧化反应。上述皆氨基反应量相当时。以至NH₂可以和羟丙基甲基纤维素架桥半结合成R-NH₂(氨基在反应量无连同金属离子反应量过多时,众多金属离子半架桥一个-R主体,呈连结电洞,迁移对方游离电子,为裂解反应,为PVA错体,则聚合度增加,有倾向于胶化现象,吸附结构相对增加,高温碳化可当吸附剂;氨基在反应量少时连同金属离子反应量相当时,NH₂呈现在高分子金属错体上,

游离跳动架桥现象，此时缩合反应灵敏度大大增高，干式就可反应；氨基在反应量少连同金属离子反应量少时，因R-金属-NH₂无法安定连成一反应机制，两者会跳来跳去，就成慢速缩合反应；氨基在反应量相当时，溶菌和酵素安定性高，因菌和酵素溶入是靠氮。），此时就和甲壳素的化学溶液和化学状态和化学分子结构雷同一样，为高分子错体，就成为一含有金属离子的人工仿制甲壳素溶液，然后在加入菌或酵素或更微小的核酸或部份可行细胞体，不需要考虑其营养源和代谢问题，经过一段时间（时间按反应槽体大小来决定，一般为二周）搅拌振荡后，因金属离子激发酶的活性，NH₂尾部连接蛋白酶，氨基多醣体如同糖蜜一般，快速发酵成长寿命超高浓度高活性细胞体或菌或酵素或核酸固定化载体，成为具有细胞体或菌或酵素或核酸的生化溶液。而这人工仿制甲壳素的溶液，在羟丙基甲基纤维素分子量比较高的时候，菌或酵素安定性高，寿命长久，不容易醣化，而分子量较底的时候，如CPS400以下，就如同普通甲壳素一样，较容易醣化，变成葡聚糖，菌或酵素保存不容易永久，寿命约一年，一般所知纯甲壳素固定酶寿命非常短，但加入金属离子以后，寿命也可一年，腐植酸加入金属离子配合氨基后，寿命也可增长很久。但羟丙基甲基纤维素CPS400以下合成仿制溶液，如同普通甲壳素一样，对人体兼容性比较高，以钙为主，在错体稳固之时，可以适合人体方面的用途如医疗用纱布；而CPS400以上如CPS75000，CPS越高则错体聚合度越高，越倾向亲油性，溶于水具分散性，寿命却无限永久，适合细胞体或菌或酵素或核酸之保存系统、复制系统和环保、化工、化妆品、生化、农业、渔业、畜产等相关甲壳素能应用的地方，这含有金属离子的人工仿制甲壳素溶液都可以应用，但考虑生物多样性之生态环境，含菌或酵素状态，部份使用以CPS400以下一年寿命为宜，如不做发酵用途，固态状下做甲壳素方面之应用加工。

从上文得知，以含-COOH羧基之酸溶解甲壳素或羟丙基甲基纤维素或者如腐植酸已有羧基时，又R-NH₂上面含有氨基，如此整个溶液既具有氨基(碱性)又具有羧基(酸性)，是具所谓正和负分子，带动整个溶液触变性。错体成形中，负分子和相邻的正分子，逐渐发展成数十个或数百个单位的错体组织，正如同蛋白质的组织形式，胺基酸也是具有氨基(碱性)和羧基(酸性)，其联线是一条直线，形成的链卷成圆形，成各个蛋白质独特的形态。正因为错体溶液和蛋白组织形式正负之间具有很大的相容性，发展成为诸如细胞、菌、酵素、核酸、DNA、RNA等蛋白物质的载体。当甲壳素(已有氨基者)键结为R-NH₂-金属离子错体结构，腐植酸和羟丙基甲基纤维素(-OH基脱水者)键结为R-金属离子-NH₂错体结构，两者电子迁引流向不一样，造成触媒反应和灵敏度不一样，蛋白质的相溶以各蛋白质电位互相适合者最好。另外，氨基反应量相当时，指主体R-OH都可以藉金属离子脱氢、脱水变为R-NH₂

或如同主体本身已有氨基-NH₂者;金属离子反应量相当时,指使主体R-OH藉金属离子脱氢、脱水构成稳固的高分子金属错体时,金属离子太少则错体不稳固,太多则金属离子过多生错合沉淀物。从此得知,金属离子多寡,氨基配位多寡,造成错体成形样子,以致推拉电子流向迁动触媒对气体或化学物质的反应方式。更进一步,在高分子金属错体上发酵,发展成金属酶的生物催化剂,传统金属酶是已发酵好的酶化合物加金属离子,寿命有限,但高分子金属错体的发酵酶(如羟丙基甲基纤维素系统)寿命和活性确无限延长,是一个高效力高水平含金属的生物催化剂。各式反应溶液按反应方式在加上特制含金属的生物催化剂,其触媒对气体或化学物质处理更是有相辅相成的加乘效果。此溶液可以加其他沉淀剂,或加碱,或加过量金属使其沉淀,或配合加吸附剂促进沉淀,使其转为固态化金属酶的生物催化剂。

甲壳素存在于大自然中,在人体中如同细胞般在修补人体组织,如葡萄糖胺聚糖-蛋白质存在于人体组织中,而含金属离子的仿甲壳素溶液,也可以模仿人体组织来发展细胞培植、核酸、DNA、RNA的复制,如腐植酸在有金属离子(无机盐类)配合氨基比没有加氨基的植物生长特别快速健壮;如受伤的小狗腿已露出大片骨头了,但敷以甲壳素和金属微量元素,比单独甲壳素效果好,不久长皮、长肉、长筋都复原了;如羟丙基甲基纤维素的培植系统中,以单细胞蓝藻或酵母菌培植没有问题,用已发酵长成的菌和酵素溶液,把昆虫蛋打破置溶液中,其更微小纳米的DNA、RNA却可以在上面复制培植,呈螺旋状,与原先的菌和酵素泾渭分明。证明此系列溶液可以多种蛋白质系列在上面发展,以细胞组织而言,多种蛋白质却是其特性,借此发展各式组织培养技术,此系列溶液媲美无脊椎动物组织培养基,比它更快,不需纯化就可建立纯系之细胞族群,此系统溶液中金属离子部份可混入各式无机盐类(各个单一加入),以培养需求来决定,种用细胞复制后,植物发根则移到发根培养基,动物则移到动物动物用培养基,已培植好种用细胞溶液可以混入营养液,则细胞组织在上面继续发展,可以发展植物大量增殖和干细胞技术和无性复制技术。

在纳米科技的年代,金属溶液干燥后一般只在10⁻⁶米,要变成10⁻⁹米等级,一般要经过sol-gel凝胶法转换为有机金属才能达成,化学制作过程也甚是艰巨复杂,但现今蛋白酶几乎近似纳米等级,在上述其它的发酵系统或羟丙基甲基纤维素发酵系统里面R-金属离子-NH₂-蛋白酶,成连动状态互相牵引,由于蛋白酶发酵进入金属错体系统中,成为有机金属,溶液中正向吸引力和反向(负向)吸引力相互不断迁引,而使金属离子微小化,也进而变成纳米等级,利用此技术可以使各种金属离子纳米化达到各种不同特殊用途,一般纳米数大的蛋白酶相对得到金属纳米数也大,纳米数小的蛋白酶则小,纳米数更微小的核酸则更微小,金属纳米数变得可以设定,有

些不同蛋白酶会有不同的金属晶相，专门吃重金属的蛋白酶，更可创造特殊晶相结构，欲得到高产量的纳米金属，可在发酵系统里面添加金属离子予以最大化约10%，但发酵要在搅拌中进行防止沉淀，欲得较小纳米数以错体稳固的金属离子剂量为宜。通常采用下述方法来达到，如常规混合；或加热混合均匀；或对离子半径小的金属离子必须混合其他金属离子加入；或先用少量铁离子半发酵后，再加入难结合的金属离子，使其继续发酵成形，烧后得纳米铁和欲得金属，然后用磁铁可以把铁和欲得金属分开纯化；或调整PH值使错体结合，结构趋于稳定等方法。进一步把纳米金属蛋白酶涂布或喷雾干燥热分解或火焰喷雾后，经高温杀死蛋白酶或局部半燃烧为纳米薄膜或烧结碳化去除有机物，成为金属碳化物或氧化物；或在水溶液中加热分解，再加入沉淀剂或在真空中液体经蒸发分解化合物金属气体，再冷凝回收或添加在油锅中热分解后，混入水冷却沉淀回收或液体中以 O_2 强氧裂解碳氢化合物和氨基，使成为 CO_2 、 H_2O 、 N_2 气体飞走。最后只剩纳米金属粒子或纳米金属氧化物或纳米复合金属氧化物(要得复合金属者，发酵溶液添加时复合金属要独立的先混合均匀再加入)，做更进一步应用或如下之用途，因纳米金属微粒可以去除化学物质，如脱氯的功能；纳米氧化物粉体具有比表面积高、孔隙体积中孔分布高的特性，对于溶剂具有很好的吸附能力。钛触媒液就是一个实际的一个案例，当硫酸钛和已酸溶解的羟丙基甲基纤维素，配合氨基做成触媒溶液，经发酵使钛离子达到纳米化，经涂布后错体中Ti化合物半燃烧倾向Ti氧化物，而成二氧化钛粉末薄膜。

上述反应液是一种新型高分子液晶材料，这种生物体的液晶，其有液体的流动性，又有类似晶体结构的有序性，人们发现许多核糖核酸，DNA，蛋白质，类脂，脂蛋白，多糖体等生物大分子及都具有液晶性质，是因具有单螺旋和双螺旋结构而成的。本发酵系列(如羟丙基甲基纤维素)，正是发酵后而成的双螺旋结构(未发酵前错体结构为单螺旋结构，或者这水溶性的单螺旋结构就可以当液晶使用，然后加核酸发酵后，加了蛋白酶就为双螺旋结构)比以前的单螺旋结构要在溶剂中才能稳定，这种双螺旋结构不需要溶剂，就能够稳定存在，所以更有发展性。本液配合硫酸银发酵而使银纳米化，得到可见光区高透光率和较低电阻的纳米液晶液体，或干燥后成为薄膜，这纳米液晶和液晶薄膜电极可用于平面显示器。

再则此缩合反应溶液和氧化缩合反应溶液在处理液态溶剂和废溶剂是借缩合反应溶液或别种缩合反应溶液或氧化缩合反应溶液或别种氧化缩合反应溶液在高速的搅拌槽，徐徐的加入少量液态溶剂，在搅拌机的搅拌转速每分钟1百~5千转，液态溶剂会反应缩合成塑料薄膜，最后变成微细胶泥，混入液中或浮出在反应桶槽的周边，经过过滤系统把胶泥排出，废溶

剂液就可以一直再徐徐的加入，如此就是一套废溶剂处理的方法。

本发明提出的实施例：把粘度CPS为300的甲壳素的粉末1~4% (二甲基乙胺DMAC)，置入含1~4%醋酸或其它酸 (包含具有-COOH羧基之酸等有机与无机酸) 和97~88% 水的混合溶液中，在20℃时，制成透明的甲壳素浆液。将这些浆液和1~4%酸化或氯化或氢氧化或无机高分子一价、两价或三价金属离子 (可混合两种两价金属离子以上，局部或单独添加前述金属离子1~3%的0.1~80%酸化或氯化或氢氧化或无机高分子铁离子对气体具有氧化反应能力) 充份搅拌混合，搅拌转速在每分钟200转，就成缩合反应溶液和氧化缩合反应溶液和其它反应液。

下述就是各种反应液的配方实施例：

实施例1

氧化反应液组分的质量百分比为：

醋	1.30 %
甲壳素粉末	1.30 %
无菌水	90.6 %
硫酸铜	3.40 %
硫酸铁	3.40 %

实施例2

氧化反应液的质量组成为：

硝化腐植酸钠	100CC
氢氧化铜	2克
氢氧化铁	2克
乙二胺	0.3克

实施例3

裂解反应液的质量百分比组成为：

水	94%
醋	2%
羟丙基甲基纤维素	2%
硫酸镁	3%

实施例4

缩合反应液 (也可发酵、纳米应用) 的质量百分比组成为：

醋	2 %
甲壳素粉末	2 %
无菌水	94 %
氯化锌	2 %
PVP K-30	0.3 %

实施例5

氧化缩合反应液(也可发酵、纳米应用) 的质量百分比组成为:

腐植酸	100CC
氯化锌	1.5克
5 硫酸铁	0.5克
氨水	0.3克

实施例6

缩合反应溶液的质量比组成为:

聚乙烯醇	44克
10 水	721CC
加热搅拌溶解后再加	
硫酸铜	44克
氨水	26.2CC

实施例7

15 发酵用生化溶液也是金属酶生物催化剂, 也是人工仿制甲壳素溶液, 其质量百分比组成为:

无菌水	94%
醋或含羧基之酸	2%
羟丙基甲基纤维素	2%
20 硫酸镁或硫酸钙	2%
氨水	2%
发酵菌	微量

实施例8

细胞增殖用培养基的质量百分比组成为:

25 无菌水	94%
醋或含羧基之酸	2%
羟丙基甲基纤维素	2%
硫酸镁和各式无机盐类共	2%
(各个单一加入)	
30 氨水	2%
细胞体	微量

实施例9

纳米触媒液的质量百分比组成为:

35 无菌水	88.89%
醋或含羧基之酸	1.3 %
羟丙基甲基纤维素	1.3 %

硫酸钛 7.21%
氨水 1.3 %
发酵菌 微量
全发酵涂布后半燃烧得纳米二氧化钛微粒膜。

20

实施例10

纳米液晶液的质量百分比组成为:

无菌水 88.89%
醋或含羧基之酸 1.3 %
羟丙基甲基纤维素 1.3 %
硫酸银 7.21%
氨水 1.3 %
核酸 微量

10

得液晶液和全发酵涂布后半燃烧得纳米液晶导电膜。

15

20

反应性过滤网, 根据市场需要, 制成不同厚度和不同尺寸的过滤网, 一般常用以长60cm × 宽60cm × 厚度10cm或5cm为主, 这已披覆活性碳或陶瓷结构化学纤维网当触媒载体, 其气孔率在80%以上, 混合已加入0.1~3%的PVPK-30的均匀于缩合反应溶液或别种缩合反应药或氧化缩合反应溶液, 利用双向正反转双滚轮来压缩松放过滤网, 并在压缩松放过滤网中, 注入上述药液使充份吸收浸透, 然后烘干除去水份, 烘干温度90℃持续40分钟, 使固定化存放, 其保存效果没有时间限制, 也不会吸收游离空气中的其它臭味, 当有机溶剂气体经过这过滤网, 才会产生缩合反应, 其产生反应的条件就是有机溶剂废气或石油系气体或有机溶剂相类似分子量并类似结构气体, 且配合潮湿(含水)或干式状态的空气来达成使用。

25

30

废溶剂处理方式是利用缩合反应药液或别种缩合反应药液或氧化缩合反应溶液, 依处理废溶剂液多寡来决定反应桶槽的大小, 并以药液反应速率来决定溶剂废液添加量, 以350L缩合反应药液为例, 桶槽为圆型500L的容量, 搅拌机转速每分钟5 佰转, 使桶槽上盖为密闭式, 只留搅拌机轴心孔和溶剂加药口, 桶槽边并附药液回收过滤系统, 使胶泥得以排出, 此例溶剂废液的加入量为每分钟150cc, 采用定量加药机加药, 如此废溶剂废液的处理就可以徐徐加入而无忧虑了。

35

以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 任何熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本发明技术方案范围内, 当可利用上述揭示的方法及技术内容作出些许的更动或修饰为等同变化的等效实施例, 但是凡是未脱离本发明技术方案的内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围。

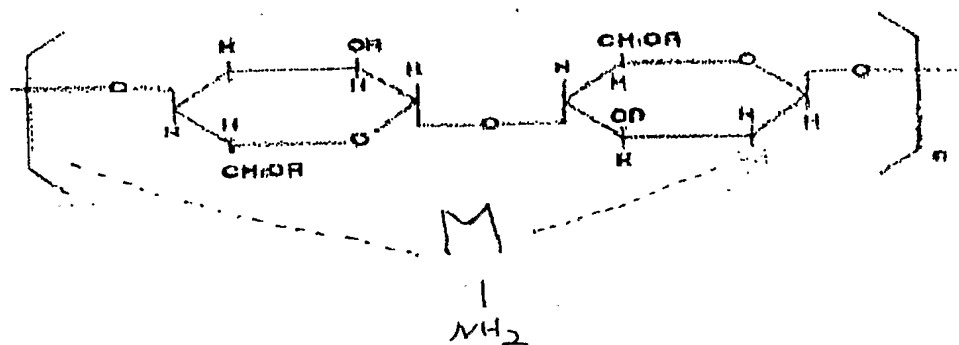


图 1

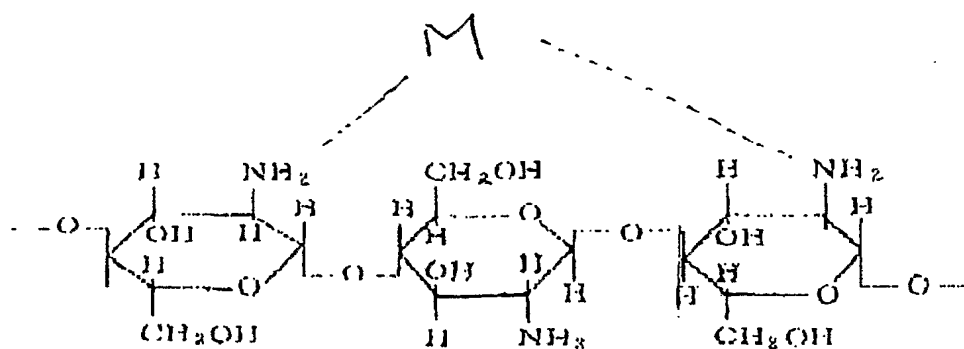
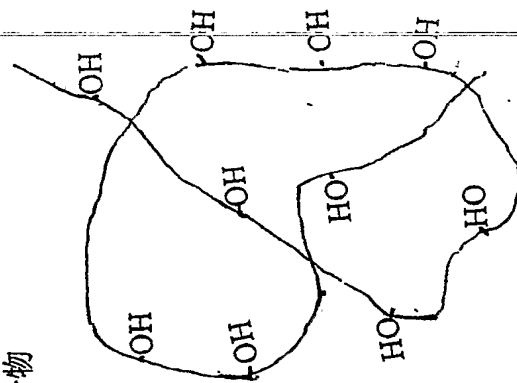


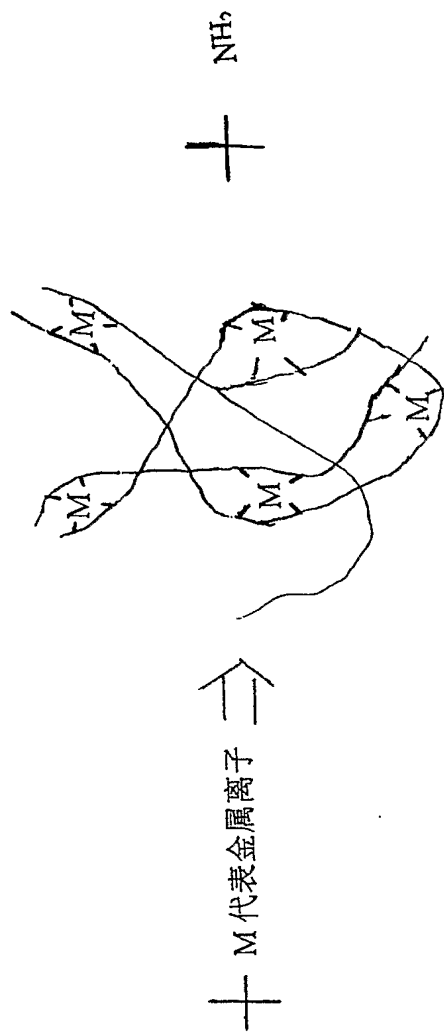
图 2

高分子聚合物

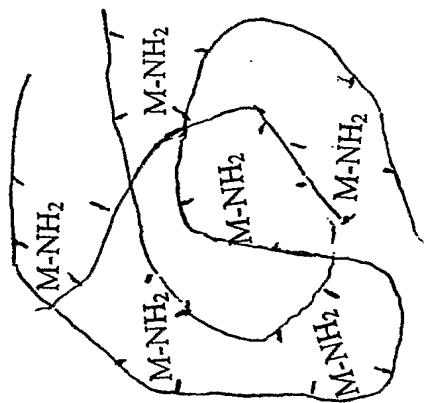


2

高分子金属错体



含氨基的高分子金属错体



为含氨基的高分子金属酶错体

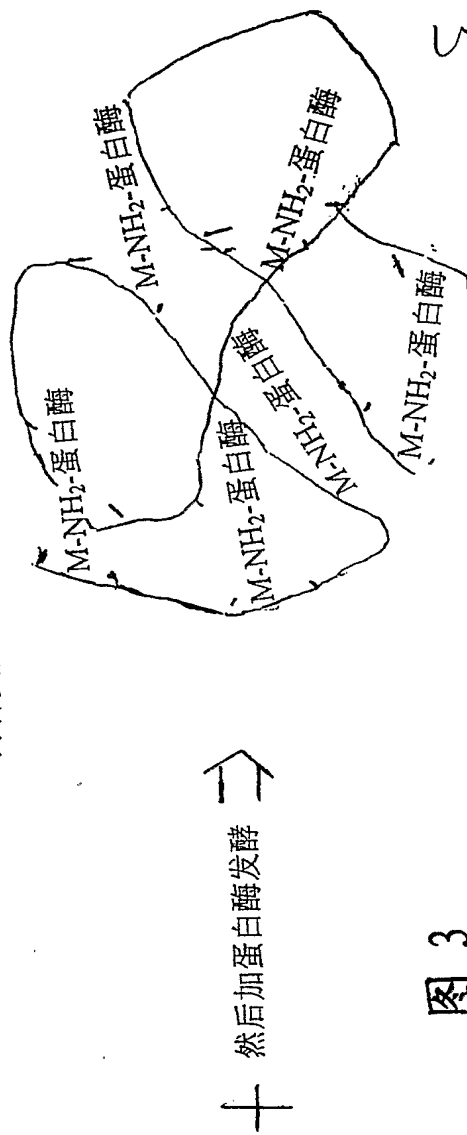


图 3